

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05043345 A**

(43) Date of publication of application: 23.02.93

(51) Int. Cl. **C04B 38/06**

(21) Application number: 03196891

(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**

(22) Date of filing: 06.08.91

(72) Inventor: **KATSURA SHINRO**

(54) PRODUCTION OF ACTIVE CARBON POROUS BODY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing active carbon satisfying demands for improving performances of capacitors, especially two performances of high electrostatic capacity and low internal resistance.

CONSTITUTION: A method for producing an active

carbon porous body is characterized as follows: A cured mixture composed of (a) 100 pts.wt. resol type phenolic resin, (b) 1-100 pts.wt. lipophilic compound which has ³100°C boiling point and is a liquid at ordinary temperature, (c) 1-100 pts.wt. liquid compound having ³100°C boiling point and (d) 1-200 pts.wt. powder having a high residual carbon content is formed, then carbonized and activated at ³500°C temperature.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43345

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 38/06

F 7202-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-196891

(22)出願日 平成3年(1991)8月6日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 桂 真郎

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号三

井石油化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 活性炭素多孔体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 特願平2-304897号で提案した活性炭素多孔体の平均細孔直径は比較的小さいため、この活性炭構造物を電気二重層コンデンサの電極として用いた場合、コンデンサの充放電の際の電解質イオンの移動時の抵抗に起因する内部抵抗がやや大きいという欠点があった。この問題の改良された、コンデンサの性能向上、特に高静電容量と低内部抵抗の2つの性能向上の要求を満たす活性炭の製造方法を提供する。

【構成】 レゾール型フェノール樹脂(a) 100重量部、親油性で100℃以上の沸点を有する常温で液状の化合物(b) 1ないし100重量部、親水性で100℃以上の沸点を有する液状の化合物(c) 1ないし100重量部、及び残炭率の高い粉体1ないし200重量部とからなる混合物の硬化物を形成後、500℃以上の温度で炭化、賦活することを特徴とする活性炭素多孔体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レゾール型フェノール樹脂(a) 100重量部、親油性で100℃以上の沸点を有する常温で液状の化合物(b) 1ないし100重量部、親水性で100℃以上の沸点を有する液状の化合物(c) 1ないし100重量部、及び残炭率の高い粉体(d) 1ないし200重量部とからなる混合物の硬化物を形成した後、500℃以上の温度で炭化、賦活することを特徴とする活性炭素多孔体の製造方法。

【請求項2】 残炭率の高い粉体が活性炭粉末、メソフェーズピッチ粉末、木粉、粉殻粉砕物、あるいは椰子殻粉砕物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は活性炭素多孔体の製造方法に関する。本発明は特に電気二重層コンデンサの電極として好適な高密度ブロック状活性炭素多孔体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 活性炭は排水処理や脱臭処理等の用途に広く使用されている。更に最近では電気二重層コンデンサの電極として使用されはじめている。この用途に使用される活性炭は、コンデンサの性能向上、特に高静電容量と低内部抵抗の2つの性能向上の要求を満たすため、高密度、ブロック状、かつ電解液の含浸性の良いことが要求されている。

【0003】 従来より活性炭素多孔体の製造方法としては、幾つかの方法が知られている。例えば、レゾール型フェノール樹脂にフロン等の蒸発型発泡剤を配合後、同蒸発型発泡剤を気化せしめてフェノール樹脂多孔体を製造することは公知であり、更にそのフェノール樹脂発泡体を炭化、賦活することにより活性炭素多孔体が得られることも特開昭62-132715号等により公知である。このような方法で得られた活性炭素多孔体は無数の気泡と気泡を取り囲む炭素薄膜とで形成される細胞構造を有しており、細胞間には炭化時に生じるガスを系外に放出するための通路として通常炭素薄膜に小さな穴が形成されている。しかし、この方法で形成される活性炭素多孔体の穴はガスまたは水等の液体が自由に出入りするには不十分であり、特に嵩密度が0.4 g/cm³を越す樹脂発泡体を炭化、賦活する場合、炭化中に発生する分解ガスの抜けが困難になり、しばしば炭化物がこなごなに砕ける現象を生じた。

【0004】 より連続気泡率の高い炭素多孔体を製造する方法についても、既に多くの提案がある。特開昭58-172209号、61-186209号、61-186211号公報には液状フェノール樹脂、粒状フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、および澱粉等の気孔形成剤とを混合して、樹脂成形物を形成したのち炭化し、

炭素多孔体を製造する技術が開示されている。しかし、この方法では樹脂の硬化工程で時間を要するという問題があり、かつ得られる多孔体の孔径が大き過ぎて嵩密度を大きくできないこと、更に賦活して活性炭にした場合に性能が充分でないという問題があった。

【0005】 本発明者らは先にレゾール型フェノール樹脂(a) 100重量部、親油性で100℃以上の沸点を有する常温で液状の化合物(b) 1ないし100重量部、及び親水性で100℃以上の沸点を有する液状の化合物(c) 1ないし100重量部とからなる組成物を炭化、賦活して得られる活性炭素多孔体は、高密度でかつ細かい気孔が形成されていることを見だし先に提案した。

(特願平2-304897号)

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】 しかし、この方法で得られた活性炭素多孔体の孔は嵩密度に上限があり、活性炭の吸着性能の指標であるベンゼン吸着度において35%以上の活性炭素多孔体では、嵩密度が0.5 g/cm³以下になことが判明した。親油性化合物や親水性化合物の配合量を減らして高密度品を得るという試みは、たいいていの場合、炭化工程時に硬化物の爆裂を生じた。また、先に提案した組成物から得られる活性炭素多孔体の平均細孔直径は比較的小さいため、この活性炭構造物を電気二重層コンデンサの電極として用いた場合、コンデンサの充放電の際の電解質イオンの移動時の抵抗に起因する内部抵抗がやや大きいという欠点があった。

【問題を解決するための手段】 本発明は、上記問題を解決するため、レゾール型フェノール樹脂(a) 100重量部、親油性で100℃以上の沸点を有する常温で液状の化合物(b) 1ないし100重量部、親水性で100℃以上の沸点を有する液状の化合物(c) 1ないし100重量部、及び残炭率の高い粉体1ないし200重量部とからなる混合物の硬化物を形成後、500℃以上の温度で炭化、賦活することを特徴とする活性炭素多孔体の製造方法を提供するものである。

【0007】 本発明を更に詳しく説明する。本発明で用いられるレゾール型フェノール樹脂(a) とは、例えばフェノール1モルとホルマリン1～3モルをアルカリ性触媒、例えばNaOH、KOH、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、NH₂(CH₂CH₃)等の存在下で80～100℃に加熱することにより縮合させ、次いで固形分が60～80%になるまで減圧下で水を留去して得られた常温での粘度が1000～20000 cpsの液体である。本発明における親油性で100℃以上の沸点を有する常温で液状の化合物とは、例えば、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、灯油、鉱物油、流動パラフィン等の直鎖状、または分岐状アルキル化合物、トルエン、キシレン等の環状アルキレン化合物等を挙げることができる。これらのうちでは、流動パラフィンがレゾールとの粘度が近似し、混合した際安定な水中

油型分散系を作ることが出来るため、好ましい。

【0008】この親油性化合物(b)のレゾール型フェノール樹脂(a) 100重量部に対する配合量は通常1~100重量部、好ましくは、10~60重量部の範囲である。親油性化合物(b)の量が少なすぎると、活性炭素多孔体の多孔構造が少なくなつて、吸着性能、液含浸性が劣るようになる。また、炭化、賦活中に爆裂を生じ、活性炭を製造しづらくなる。一方上記量を越えると、レゾールの硬化特性が劣るようになる。また、炭化時に硬化物の収縮が大きく、割れを生じ易くなる。

【0009】本発明における親水性で100℃以上の沸点を有する液状の化合物(c)とは、例えば、重合度2以上のオキシアルキレン化合物、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量1000未満のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、分子量1000未満のポリプロピレングリコール、あるいはグリセリン等を挙げることが出来る。これらのうちでは、レゾールの粘度に比較的近く、かつ適度な相溶性がある点から分子量が400~600のポリエチレングリコール、または、ジプロピレングリコールが好ましい。

【0010】この親水性で100℃以上の沸点を有する液状の化合物(c)のレゾール型フェノール樹脂(a) 100重量部に対する配合量は、通常1ないし100重量部、好ましくは10~60重量部の範囲である。親水性化合物(c)の量が少なすぎると、親油性化合物(b)の分散安定性が劣り、相分離を生じ易くなり、一方上記量を越えるとレゾールの硬化特性が損なわれること、及び親水性化合物とレゾールとが相分離しやすくなる。

【0011】本発明では親油性化合物(b)と、親水性化合物(c)との配合比は、0.3~3の範囲にすることが好ましく、この範囲を外れると混合物が相分離し易くなる。

【0012】本発明では、第4成分として、残炭率の高い粉末をレゾール型フェノール樹脂100重量部に対し、1ないし200重量部配合する。残炭率の高い粉末とは、例えば、炭化した際重量残存率の高い樹脂、例えば、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリイミド等の残炭率の高いプラスチックの粉末、石油の高沸点分、あるいは抽出残分、例えば、コールタールピッチを450℃付近まで加熱して結晶化を促進させた後、キノリンで抽出して得られる1μ程度の粉末であるメソフェーズピッチの粉末、石炭やコークスを粉砕して得た粉末、炭素の粉末、例えば黒鉛粉末、カーボンブラック、活性炭粉末、炭素繊維粉末等を言う。これらのうちでは水への親和性がなく、かつ形状が円形で径が均一であり、かつ凝集がないため、組成物の粘度上昇が少ないメソフェーズピッチ粉末が最も好ましい。

【0013】残炭率の高い粉末の配合量は、レゾール型フェノール樹脂100重量部に対し1~200重量部、

好ましくは10~100重量部の範囲である。粉末の量が多すぎると混合物の粘度が上昇し、攪拌時に大きな気泡を巻き込み、均一な活性炭素多孔体を得られなくなる。一方、1重量部より少ないと、本発明の目的とした効果が得られなくなる。

【0014】本発明でレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化に用いられる硬化剤としては、公知の種々の強酸性化合物、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等の無機酸、フェノールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタクレゾールスルホン酸等の有機酸、あるいはこれらの混合物を挙げることが出来る。硬化剤の使用量は、通常レゾール型フェノール樹脂100重量部に対し通常1~30重量部の範囲である。

【0015】本発明では、例えば、上記レゾール型フェノール樹脂(a)親油性で100℃以上の沸点を有する常温で液状の化合物(b)、親水性で100℃以上の沸点を有する液状の化合物(c)、及び残炭率の高い粉体(d)必要に応じて更に界面活性剤、他の充填剤等を配合したものを攪拌、混合後重合体混合物を加熱して硬化させる。硬化は、常温ないし100℃の範囲、好ましくは、50ないし90℃の範囲で実施される。

【0016】上記成分を混合する方法としては、好ましくは、高速で回転する攪拌翼を持ったミキサー等で連続的にまたは、回分的に逐次、または同時に混合する方法を採用することができる。本発明の製造方法において、攪拌、混合された直後の樹脂組成物の粘度は通常10万c p s以下の粘度となる。このような低粘度のために攪拌時に気泡を混入せず、嵩密度等の点で均質な活性炭素多孔体を得ることができる。

【0017】本発明ではこのようにして得た樹脂硬化物をそのまま、もしくは切削して板状体とした後、非酸化性雰囲気下で炭化して炭素多孔体とする。非酸化性雰囲気とは、例えば、Arガス、Heガス、N₂ガス、ハロゲンガス、アンモニアガス、COガス、水素ガス、あるいはこれらの混合ガス、水性ガス等をいう。炭化のための温度は、好ましくは、500℃~1200℃、特に600~900℃の範囲が好ましい。

【0018】以上のようにして得られた炭素多孔体は、更に賦活処理を施して活性化する。賦活工程は、炭化工程に連続していてもよいし、炭化工程と別個の工程としてもよい。炭素多孔体の賦活は炭素多孔体を酸化性ガス、または酸化性ガスと不活性ガスとの混合気体の雰囲気下で加熱して行われる。

【0019】加熱温度は600℃~1200℃、好ましくは750~1000℃がよい。酸化性ガスとしては、公知の酸化性ガス、例えば、水蒸気、二酸化炭素、酸素、空気等が用いられる。これらは通常調節しやすいように不活性ガスN₂等と混合して用いる。

【0020】

10

20

30

40

50

【実施例】以下、実施例及び比較例により発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例になんら制約されるものではない。

実施例 1

25℃における粘度が4800 c p s のレゾール型フェノール樹脂（略称レゾール）100重量部に界面活性剤として、ヒマシ油のポリオキシエチレン2モル付加物の硫酸エステルナトリウム塩5重量部、高沸点親水性化合物として、分子量が600のポリエチレングリコール（略称PEG）25重量部、高沸点親油性化合物として、流動パラフィン（略称流パラ）25重量部、及びメソフェーズピッチ粉末（略称MP粉末）40重量部とを、3段のピン羽根を有する攪拌器で6000回転/分の速度で5分間充分に攪拌した。この混合物の粘度は8300 c p s であった。この混合物に、硬化剤としてパラトルエンスルホン酸2.0重量部を加えて同様の攪拌速度で1分間攪拌、混合後70℃エアークーリング中に1時間放置して重合体硬化物を製造した。

【0021】この重合体硬化物を電気炉に入れてN₂ 雰囲気中で1.5℃/分の速度で700℃まで昇温し、同温度で1時間保持後冷却した。以上の方法で得られた炭素多孔体の重量、寸法を測定することにより嵩密度を算出した。この炭素多孔体を厚さ5mmのセラミックファイバーボードの箱に入れ、更にこの箱を電気炉に入れてN₂ 雰囲気3℃/分の速度で900℃まで昇温し、ついでN₂/H₂O=9/1の割合で賦活ガスを7時間導入後、冷却して取り出した。

【0022】このようにして得た活性炭素多孔体のベンゼン吸着度を測定した。なお、ベンゼン吸着度は熱天秤を用い、試料約100mg、25℃飽和蒸気下の吸着による重量増加量を試料の重量で割った値（%）として求めた。また、平均細孔径は自動比表面積、細孔分布測定装置を用い、試料の低温におけるN₂ の等温脱着曲線からC I法により求めた。結果を表. 1に示す。

【0023】実施例 2

実施例1において用いたMP粉末の配合量を80重量部とする以外は、実施例1と同様に行った。結果を表. 1に示す。

【0024】実施例 3

実施例1において用いたMP粉末の代わりに300メッシュバスの黒鉛粉末を用いる以外は、実施例1と同様に行った。結果を表. 1に示す。

【0025】実施例 4

10 実施例1において用いたMP粉末の代わりに150メッシュバスの粉殻粉末を用い、かつ賦活時間を6時間とする以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0026】実施例 5

実施例1において用いたMP粉末の代わりにパルプ粉末（山陽国策パルプ社製）を用いる以外は、実施例4と同様に行った。結果を表. 1に示す。

【0027】比較例 1

20 実施例1において用いたMP粉末を用いない以外は、実施例1と同様に行った。結果を表. 1に示す。

【0028】比較例 2

実施例1において用いたMP粉末の代わりにポリエチレン粉末（略称PE粉末）を用いる以外は、実施例1と同様に行った。結果を表. 1に併記する。

【0029】比較例 3

実施例1において用いたMP粉末の代わりに小麦粉を用いる以外は、実施例1と同様に行った。結果を表. 1に示す。

【0030】比較例 4

30 比較例1においてPEGを配合しない処方とする以外は実施例1と同様に行った。この組成の硬化物は炭化時に割れを生じた。

【0031】

【表1】

例	組 成 比 (重量部)					炭化 時の 割れ	試 活 結 果		
	レゾ ール	PEG	流 バラ	粉体			炭密度 g/cm3	ベンゼ ン吸着 度(%)	平均細孔 直径 (mm)
				種類	量				
実施例 1	100	25	25	M P 粉末	40	0/8	0.54	3 8	2 6
実施例 2	100	25	25	M P 粉末	80	0/8	0.58	3 6	3 0
実施例 3	100	25	25	黒鉛 粉末	40	0/8	0.51	3 6	2 4
実施例 4	100	25	25	粉殻 粉末	30	0/8	0.50	4 5	2 2
実施例 5	100	25	25	バル ブ粉	20	0/8	0.50	4 3	2 0
比較例 1	100	25	25	なし	0	0/8	0.45	4 2	1 8
比較例 2	100	25	25	P E 粉末	20	0/8	0.30	6 4	1 8
比較例 3	100	25	25	小麦 粉	20	0/8	0.39	5 1	1 8
比較例 4	100	0	25	M P 粉末	40	8/8	—	—	—

【0032】

【発明の効果】本発明の製造方法に依れば、原料樹脂組成物としてレゾール／親油性化合物／親水性化合物からなる組成物に更に残炭率の高い粉体を配合することにより、配合しない組成物から得られる炭素多孔体に比べてより高密度な活性炭素多孔体構造物を得ることができ、この本発明の製造方法で得られた活性炭構造物を二重層コンデンサの電極として用いた場合、単位体積あた

りの静電容量を大きくできる。このため、コンデンサのコンパクト化が図れる。また、より高密度の活性炭構造物が得られることから、活性炭構造物自体の内部抵抗が小さくなること、及び活性炭構造物の平均細孔直径を大きくすることができることから、電解液の充放電時の移動抵抗が小さくなり、コンデンサの内部抵抗をより小さくできる。その結果、より大電流の充放電が可能になる。